

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-015775

(43)Date of publication of application : 18.01.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/48

(21)Application number : 2000-197191

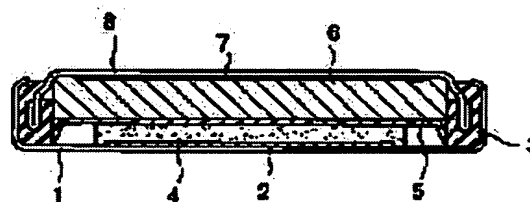
(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 29.06.2000

(72)Inventor : SHIKODA MASAKI
FUJIWARA AIICHIRO**(54) NONAQUEOUS SOLVENT SECONDARY CELL AND POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR THE SAME****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To materialize a nonaqueous solvent secondary cell with a discharge voltage of 2.4 V, compatible with Ni/Cd secondary cell, with improved capacity characteristic at over charge and over discharge.

SOLUTION: For a nonaqueous solvent secondary cell having a positive electrode with positive electrode binding agent of MoO_3 as an active material, and a negative electrode with negative electrode binding agent containing Li occluding carbon material, the operation potential of the positive electrode is higher by 1.5 V and over against the standard unipolar potential of lithium at all times, and discharge is made to finish when the operation potential of the negative electrode starts to increase. Such nonaqueous solvent secondary cell fulfilling above condition can be manufactured by making the electric capacity ratio of the positive electrode binding agent and the negative electrode binding agent 1.05-1.20, and the effect is further improved by adding Na element to the positive electrode active material.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-15775

(P2002-15775A)

(43) 公開日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

(51) Int.Cl.

H 0 1 M 10/40
4/48

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40
4/48

テームト (参考)

Z 5 H 0 2 9
5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-197191 (P2000-197191)

(22) 出願日 平成12年6月29日 (2000.6.29)

(71) 出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72) 発明者 志子田 将貴

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社

(72) 発明者 藤原 愛一郎

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社

(74) 代理人 100088487

弁理士 松山 允之

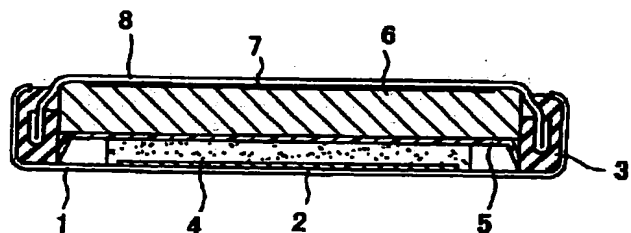
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水溶媒二次電池およびこれに用いる正極活物質

(57) 【要約】

【課題】 Ni/Cd二次電池と互換性を有する2.4Vの放電時電圧を有し、かつ過放電時や過充電時の容量劣化特性の改善された非水溶媒二次電池を実現する。

【解決手段】 活物質が MoO_3 である正極合剤を有する正極と、Liが吸蔵された炭素材を含む負極合剤を有する負極とを具備する非水溶媒二次電池において、前記正極の作動電位が、Liの標準単極電位に対し、常時、1.5V以上の値を示し、かつ前記負極の作動電位が上昇しはじめた時点をもって放電を終了させるようにする。このような非水溶媒二次電池は、正極合剤と負極合剤との電気容量比を1.05~1.20とすることにより上記条件を備えた電池を製作することができる。また、正極活物質にNa元素を添加することにより更に効果を改善することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 活物質が MoO_3 である正極合剤を有する正極と、 Li が吸蔵された炭素材を含む負極合剤を有する負極とを具備する非水溶媒二次電池において、前記正極の作動電位が、 Li の標準単極電位に対し、常時、1.5V以上の値を示し、かつ前記負極の作動電位が上昇しはじめた時点をもって放電を終了させるようにしたことを特徴とする非水溶媒二次電池。

【請求項2】 前記正極合剤と前記負極合剤との電気容量比を、1.05～1.20とすることを特徴とする請求項1に記載の非水溶媒二次電池。

【請求項3】 前記正極の活物質が、 MoO_3 に Na 元素を質量百分率で0.1～10%含有させたものであることを特徴とする請求項1および請求項2のいずれかに記載の非水溶媒二次電池。

【請求項4】 MoO_3 に Na 元素を質量百分率で0.1～10%含有させたことを特徴とする正極活物質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は非水溶媒二次電池に関し、更に詳しくは、放電時の電圧が約2.4Vであり、過放電時や過充電時における容量劣化が改善された Li 二次電池およびこれに用いる正極活物質に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近、各種のポータブルな電気・電子機器の多様化、小型化、軽量化の進展に伴い、その駆動源として使用される二次電池に対しても、多様化、小型化、軽量化の要望が強まっている。そのような二次電池としては、従来から、作動電圧が1.2V級である Ni/Cd 二次電池を1つ或いは直列に接続することによって1.2V或いは2.4Vで使用することが主流になっている。しかしながら、この Ni/Cd 二次電池は電解液が水溶液であるため、使用環境の温度によっては十分な電流を取り出せない等の問題がある。例えば環境温度が 0°C より低くなると電解液の凍結などが起こりはじめ、電流を取り出すことはほとんど不可能になり、さらに、長期安定性においても劣っている。

【0003】 一方、このような水性電解液電池が有する欠点を改良するために有機電解液を用いた非水溶媒二次電池の研究・開発が、最近盛んに行われており、その一部は既に実用化されている。この非水溶媒二次電池は、一般に、高エネルギー密度を有し、貯蔵・保管時における自己放電も少なく、また環境温度が $-20\sim 60^\circ\text{C}$ という広い範囲でも電流を取り出すことができるという利点を備えている。しかしながら他方では、非水溶媒二次電池は、電解液が水溶液である電池に比べると、単位面積当たりの充放電電流の最大値が低いという問題がある。このことは、駆動源としての二次電池の小型化が進展している昨今の状況下においては、水溶液系電池に比べて不利な問題になっている。例えば、対象とする電池

がコイン型電池であった場合、電池反応に寄与する反応面積は非常に小さくなるので微小電流しか流すことができないことになり、仮に大電流で充放電を行うと、活物質の利用率低下や充放電サイクル寿命特性の劣化が引き起こされることになるからである。

【0004】 また、非水溶媒二次電池の代表例としての Li 二次電池についてみると、 Li 二次電池の正極活物質として、例えば、 V_2O_5 や Mn 酸化物のようにその結晶構造に直接 Li^+ が可逆的に出入りできるような材料や、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 のように、充放電に関与する Li 源が Li^+ として配位結合した状態にあるスピネル型の結晶構造を有する材料などが検討されており、その一部は既に実用化されているが、上記した材料は、いずれも、 Li の標準単極電位（以後、 Li^+/Li 電位という）を基準にして3.0～4.0V前後の放電電位を示すため、作動電圧が1.2V、あるいは2.4Vである前記 Ni/Cd 二次電池との互換性がなくなってしまう。

【0005】 ところで、従来 Li^+/Li 電位に対する放電電位が2.4V付近にある材料として、 MoO_3 が知られている。この材料は、放電容量 250mAh/g 以上もの特性を備えており、そのため、高容量の Li 二次電池用の電池材料としての期待を集めているが、いまだほとんど実用化されていない。その理由としては、例えば、負極として Li 箔を用いた場合に、充放電の反復過程で当該 Li 箔が微細化したり、また Li 箔の表面に Li の樹枝状突起が成長してそれがセパレータを突き破って正極と接触して内部短絡が発生したりして、電池の充放電サイクル特性の劣化を引き起こし、電池の使用寿命が短くなってしまうからである。また、充放電サイクルを繰り返すことにより、 MoO_3 の構造に変化が起ってしまうからである。

【0006】 MoO_3 系電池のこのような問題に対しては、 $\text{Li}-\text{Al}$ 合金を負極に用いることで改善することが知られている。しかしながら、 $\text{Li}-\text{Al}$ 合金の放電電位は Li^+/Li 電位を基準にして約0.4Vであるため、結局、その Li 二次電池の作動電圧は2.0V（2.4V-0.4V）程度となってしまう、その電池は2.4V級の電池としては不適切である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、従来の Ni/Cd 二次電池と互換性のある2.4V付近の放電電位を有する電池を実現するために種々検討した結果、 MoO_3 が Li^+/Li 電位を基準にしてその放電電位が2.4V前後であり、またその単位重量当たりの容量として 250mAh/g を得ることができ、しかも充放電時における Li^+ の出入りの可逆性に優れ、かつ安価に合成することができるという点に着目して、これを正極活物質として使用し、また、負極材料として、炭素材は Li^+/Li 電位を基準にするとその放電電位が約0

Vであり、また多孔構造でもあるという事実に着目し、この炭素材にLiを吸蔵させた材料を負極活物質として使用した電池を開発した。

【0008】しかしながら、この MoO_3 は、Moを中心とした酸素を頂点とする八面体を1ブロックとし、そのブロックが連なり、層構造を形成している。その層間への多量のLi挿入・脱離といった過充電・過放電の充放電サイクルを繰り返すと、層の膨張・収縮により結晶構造が破壊され劣化してしまうという欠点があり、その改善が求められていた。本発明は、正極に MoO_3 を用いたLi二次電池における上記した問題を解決し、作動電圧が約2.4Vである非水溶媒二次電池において、大電流の充放電時においても活物質の利用率低下が生起せず、充放電サイクル寿命特性の劣化が生じるおそれのない非水溶媒二次電池を提供することを目的とするものである。

【0009】また、本発明は過充電および過放電の充放電サイクルによる容量低下の少ない非水溶媒二次電池に用いるための正極活物質を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、上記 MoO_3 を正極活物質として用いる電池において、正極の容量を負極の容量よりも大きく設定することにより、正極の作動電位が Li^+/Li 電位に対して1.0V以上の電位にすることができ、これにより MoO_3 の構造破壊を抑制して電池容量の低下を防止することができることに着目し、さらに、 MoO_3 中にNa元素を含有させることによって、結晶格子を強固にし、充放電サイクルを重ねても劣化が起きにくくなることに着目して本発明を完成するに至ったものである。

【0011】すなわち、請求項1の本発明の非水溶媒二次電池は、活物質が MoO_3 である正極合剤を有する正極と、Liが吸蔵された炭素材を含む負極合剤を有する負極とを具備する非水溶媒二次電池において、前記正極の作動電位は、Liの標準単極電位に対して、常時、1.5V以上の値を示し、かつ前記負極の作動電位が上昇しはじめた時点をもって放電を終了させるようにしたことを特徴とする非水溶媒二次電池である。

【0012】また、請求項2の本発明は、上記非水溶媒二次電池において、前記正極合剤と前記負極合剤との電気容量比が、好ましくは、1.05～1.20であることを特徴とするものである。

【0013】また、請求項3の本発明は、上記非水溶媒二次電池において、正極の活物質が、 MoO_3 にNa元素を質量百分率で0.1～10%含有させたものであることを特徴とするものである。

【0014】さらに、請求項4の本発明は、 MoO_3 にNa元素を質量百分率で0.1～10%含有させることを特徴とする正極活物質である。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の非水溶媒二次電池は、正極活物質が MoO_3 である正極合剤を有する正極と、炭素材にLiが吸蔵されている負極活物質を有する負極とが、保液性と電気絶縁性を有するセパレータを介して積層されて発電要素を構成し、この発電要素が有機電解液と一緒に電池缶の中に密封された構造になっている。本発明においては、正極活物質は Li^+/Li 電位に対して2.4Vの放電電位を示す MoO_3 から成り、また負極活物質は Li^+/Li 電位に対して約0Vの放電電位を示す炭素材にLiを吸蔵させたものである。したがって、負極の作動電位は約0Vになるため、この電池の作動電圧は2.4Vを示す。

【0016】本発明の非水溶媒二次電池は、正極の作動電位が、 Li^+/Li 電位に対して常に1.5V以上になっている状態で動作し、負極の作動電位が0Vより上昇した時点で放電を停止するように構成することによって、所期の目的を達成するものである。

【0017】本発明の上記電池のこのような条件を満足するための手段としては、正極合剤の容量を負極合剤の容量よりも大きくすることが挙げられる。より好ましくは、正極合剤の容量と負極合剤の容量との比を1.05～1.20の範囲内に設定することである。この容量比を1.05より小さくすると、大電流放電時に正極内の MoO_3 における Li^+ の拡散速度が低下して負極近傍に位置する MoO_3 の放電電位が Li^+/Li 電位に対して1.0Vより低くなり、そのため、結晶構造の破壊を惹起して電池容量の低下が起こる。また、前期容量比を1.20より大きくすることは、負極の容量を低くすることであって、電池の高容量化を阻害することになり好ましくない。

【0018】本発明において、上記容量比は、正極合剤への MoO_3 の配合量と、負極合剤中における炭素材へのLiの吸蔵量とをそれぞれ調整することにより上記範囲内に設定することができる。例えば所定の容量（これをC1とする）に相当する質量のLiを炭素材に吸蔵せしめて負極活物質を調製し、この炭素材を用いて負極合剤を調製すると、当該負極合剤の容量（これをC2とする）は、前記炭素材が希釈された状態になっているので $C2 < C1$ を満たす範囲に設定されることになる。また同様に、正極合剤の調製時に、配合する MoO_3 （容量：250mAh/g）の量と導電材や結着剤との量を適宜に選定すると、得られた正極合剤の容量は MoO_3 の容量が希釈された値（これをC3とする）となる。したがって、前記した容量C2を一定とした場合、上記した容量C3が、 $1.05 \leq C3/C2 \leq 1.20$ の関係を満足するように、 MoO_3 の量や、他の成分との割合を勘案して正極合剤を調製すれば、この正極合剤と負極合剤との容量比を1.05～1.20の範囲内に設定させることができる。

【0019】具体的には、所定容量の正極合剤と負極合剤を調製し、これらを用いて正極と負極を加工成形した後、電池を組み立てる前にそれぞれの成形体の大きさや厚みを変えることにより、この正極活物質と負極活物質とを制御して上記した容量比を調整することができる。例えば、一定値の容量の負極合剤を調製して所定の寸法形状の負極を成形した後、この負極と組み合わせる正極を成形する際に、その成形体の大きさや厚みを変えることによって、この正極に含まれる正極活物質の量を調整することにより容易に正極合剤と負極合剤の容量比を調整することができる。

【0020】本発明において正極は、上記した活物質である MoO_3 の粉末と、例えばカーボンブラックのような導電材と、例えばPTFEのような結着剤とを所定の割合で混練して成る正極合剤を所定の形状に加圧成形して製造される。正極の製造に際しては、活物質である MoO_3 としてNa元素が質量百分率で0.1~10%含有しているものを用いることが好ましい。質量百分率が0.1%より小さいものは、結晶格子を強固にさせる効果が小さいため、電池の充放電サイクル特性の向上という課題として有効であるとはいえないからである。また、質量百分率が10%より大きくなると、 MoO_3 の有効な充放電容量が減少してしまうからである。

【0021】本発明において、正極合剤に用いる導電材としては、カーボンブラック、人造黒鉛、カーボンブラック（例えばアセチレンブラックなど）、金属粉末などを用いることができる。また、結着剤としては、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、PVdF（ポリビニリデンフルオライド）などを用いることができる。これらの内、PTFEが、作業性、安定性の点で最も好ましい。かかる正極合剤における正極活物質と導電助剤と結着剤との配合割合は、質量比にして100:20:10~100:2:1の範囲が好ましい。導電助剤および結着剤の比率がこの範囲を上回ると、正極活物質の量が減少するため容量の低下が生じ、また、導電助剤の比率がこの範囲を下回ると、正極の内部抵抗が上昇して電池の内部抵抗が上昇する。また、結着剤の比率がこの範囲を下回ると正極の機械的強度が低下して電池製造時に正極の破壊が発生しやすくなり電池製造の歩留まりが低下して、いずれも好ましくない。

【0022】本発明において負極は、多孔構造の炭素材と結着剤とを混練して成る負極合剤を所定の形状に加圧成形したのち、予めLiを吸蔵させてから電池を組み立てる。また電池の組み立て時に、前記成形体に例えば金属Liの箔を圧着することにより製造することも可能である。この金属Li箔は電池の組み立て後に、有機電解液に溶解して前記炭素材の空隙部に吸蔵される。本発明において負極合剤と、Li箔との使用比率は、負極合剤が吸蔵可能な量と実際に吸蔵させるLiの比で1:0.8~1.0の範囲が好ましい。Li箔の量がこの範囲よ

り少ないと容量の低下が起こり、一方この範囲を上回るとLiが完全には炭素剤に吸蔵されずに残存しLiデンドライトなどの問題を引き起こすこととなり、好ましくない。

【0023】本発明において多孔構造の炭素材としては、炭素粉末、人造黒鉛粉末、カーボンブラック（例えばアセチレンブラックなど）、メソフェーズピッチ炭化物などの材料を用いることができる。特にメソフェーズピッチ炭化物を用いることが、サイクル容量維持、電圧安定性などの点で好ましい。また、結着剤としては、スチレン・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴムなどの材料を用いることができる。特に、スチレン・ブタジエンゴムを用いることが作業性、安定性の点で好ましい。かかる負極合剤における炭素材と結着剤との配合割合は、質量比にして100:1~100:1の範囲が望ましい。炭素材の比率がこの範囲を上回ると、負極の機械的強度が低下して電池組み立て時に負極が破壊されやすく電池製造の歩留まりが低下する。一方、炭素材の比率がこの範囲を下回ると、Liの吸蔵量が低下するため、容量の低下が生じ、いずれも好ましくない。

【0024】本発明において有機電解液としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、γ-ブチロラクトン（γ-BL）、1,2-ジエトキシエタン（DEE）、1,2-ジメトキシエタン（DME）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）のような非水溶媒の1種または2種以上の混合溶媒に、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ のような電解質の所定量を溶解せしめたものが用いられる。その場合、目的とする電池の要求特性との関係で用いる有機電解液が適宜に選択されるが、例えば、充放電サイクル特性や保存特性を高めようとする場合は、電解質として LiPF_6 や $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いることが好適である。

【0025】

【実施例】実施例1~7、比較例1~4

(1) 正極の構造

Na_2MoO_4 溶液とHCl溶液を混合、加熱し、得られた沈殿物を空气中で500℃で12時間焼成して、表1のようなNa含有量が異なる MoO_3 粉末を合成した（実施例1~7）。これらの MoO_3 粉末100重量部に対し、カーボンブラック10重量部、PTFE粉末5重量部を配合したのち攪拌し、得られた混合物を加圧成形して、表1で示したようなNa含有量及び、充放電容量の異なる直径16mmの各種ペレットを製造した。ついで、これらペレットを温度150℃で5時間乾燥して正極とした。

【0026】(2) 負極前駆体の製造

メソフェーズピッチを N_2 雰囲気下で2800℃に焼成

して炭素材を製造した。この炭素材の粉末100重量部に対し、スチレン・ブタジエンゴム5.3重量部を配合したのち攪拌し、得られた混合物を加圧成形し、直径16mmのペレットを製造した。ついで、これらペレットを温度150℃で5時間乾燥して負極前駆体とした。

【0027】(3)電池の組み立て

表1で示した正極と負極前駆体を組み合わせる図1で示したコイン型Li二次電池を次のようにして組み立てた。まず、ステンレス鋼製の負極容器8の底面に、直径10mm、厚み0.05mmのNi製エキスパンドメタル7を負極集電体として溶接し、内壁部には絶縁ガasket 3を配置した。ついで、負極集電体7の上に金属Li箔を配置し、その上に、負極前駆体6を着設した。なお、この金属Li箔は、電池組み立て後、負極前駆体の炭素材に吸蔵されて活物質として機能する。なお、このときの金属Li箔の寸法形状は、それに着設させる負極前駆体6の理論容量に相当する容量となるように設定した。ついで、EC:MECが1:1(体積比)である有機溶媒にLiPF₆を1mol/lの濃度となるように溶解して電解液を調製し、これをポリプロピレン不織布に

含浸せしめたセパレータ5を前記負極前駆体6の上に載置したのち、表1で示した正極4を載置した。そして最後に、内面にコロイダルカーボン2が塗布されている正極容器1を嵌合し、全体に加締め加工を行って外径20mm、高さ2.5mmの電池を組み立てた。

【0028】(4)電池特性の測定

こうして製作した12種類の電池につき、0.5mAの定電流で電池の作動電圧1.0Vから3.0Vまでの充放電を行った。図2には、各電池の各サイクル時における放電容量を示した。また、表1に初期の放電容量を併せて示す。これらの結果から次のことが明らかである。図2および表1で明らかなように、比較例1、3の電池のサイクル寿命は短く、比較例2、4の電池は、サイクル寿命は良好だが電気容量が少ない。これに反し、本発明の電池は、いずれも、20サイクルの充放電経過後にあっても良好な容量維持率を示し、その充放電サイクル特性は優れたものになっている。

【0029】

【表1】

電池	Na含有量 (質量百分率%)	正負極容量比 (正極/負極)	初期放電容量 (mAh)	20サイクル後の放電容量 (mAh)
実施例1	0.00	1.10	52	43
実施例2	0.10	1.10	52	46
実施例3	1.7	1.10	52	46
実施例4	1.7	1.05	54	48
実施例5	1.7	1.20	46	41
実施例6	5.2	1.10	50	45
実施例7	10.00	1.10	49	44
比較例1	1.7	1.00	56	22
比較例2	1.7	1.25	43	38
比較例3	0.09	1.10	52	22
比較例4	12.00	1.10	42	38
比較例5	0.00	1.00	56	17
比較例6	0.00	1.25	43	36

【0030】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明の非水溶媒二次電池はその作動電圧が約2.4Vであり、また正極と負極の容量を制御し、さらにNaを含有させることにより、充放電時における容量低下が小さく、過充放電時の容量低下の小さい電池を得ることができ、2.4V級の水溶液系二次電池の代替品としてその工業的価値は大である。

【0031】また、正極活物質であるMoO₃にNa元素を添加することによって結晶格子が安定化し充放電特性が大きく改善され、種々の負極活物質と組み合わせることによってサイクル寿命のすぐれた電池を実現できる。

【図面の簡単な説明】

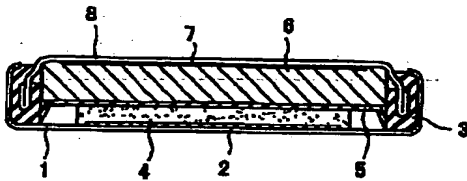
【図1】本発明を適用することのできるコイン型Li二次電池の1例を示す断面図である。

【図2】本発明実施例および比較例で製作した電池の放電容量維持率の推移を示すグラフである。

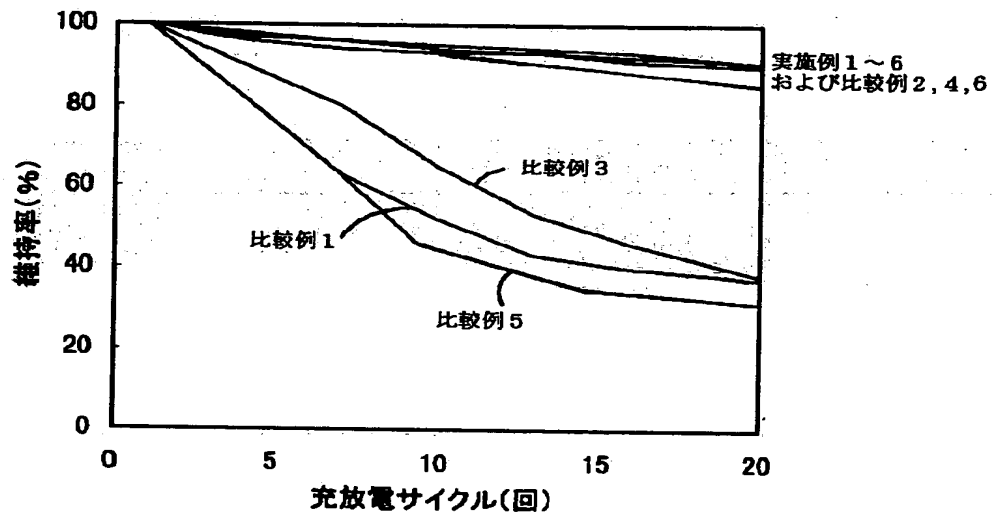
【符号の説明】

- 1 正極容器
- 2 コロイダルカーボン
- 3 絶縁ガasket
- 4 正極
- 5 セパレータ
- 6 負極前駆体(組み立て後の負極)
- 7 負極集電体
- 8 負極容器

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK02 AK11 AL07 AL08
AM03 AM04 AM05 AM07 BJ03
HJ01 HJ02 HJ18 HJ19
5H050 AA07 BA17 CA02 CA17 CB08
CB09 HA01 HA02 HA18 HA19